

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-226767
(43)Date of publication of application : 25.08.1998

(51)Int.Cl.

C09D183/06

(21)Application number : 09-030392

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 14.02.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO MASAKI
ISHIDA HIDEAKI

(54) COATING LIQUID FOR FORMING SILICA FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a thick silica film which is free from cracks and smoothes the substrate with a good adhesion.

SOLUTION: This coating liq. contains, as the essential ingredients, 8-30wt.% hydrotrialkoxysilane, (A) represented by the formula: $\text{HSi}(\text{OR}_1)_a(\text{OR}_2)_b(\text{OR}_3)_c$ (wherein R_1 , R_2 , and R_3 are each 1-4C alkyl; and a , b , and c are each an integer of 0-3 provided $a+b+c=3$), a polyalkoxysilane (B) represented by the formula: $\text{SiOd}(\text{OR}_4)_e$ (wherein R_4 is methyl or ethyl; $0.4 \leq d \leq 1.2$; and $1.6 \leq e \leq 3.2$) in a molar ratio (in terms of Si) to ingredient A of 1 or lower, an org. solvent (C) boiling at 100-170°C, an org. carboxylic acid (D), and a sulfonic acid catalyst (E).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-226767

(43)公開日 平成10年(1998) 8月25日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 9 D 183/06

識別記号

F I

C 0 9 D 183/06

審査請求 未請求 請求項の数1 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-30392

(22)出願日 平成9年(1997) 2月14日

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 山本 昌樹

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 石田 英明

北九州市八幡西区黒崎城石1番1号 三菱

化学株式会社黒崎事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54)【発明の名称】 シリカ被膜形成用塗布液

(57)【要約】

【課題】 クラックのない厚膜で、しかも下地を良好な密着性で平坦化するシリカ被膜を形成する。

【解決手段】 A. 下記一般式で示されるハイドロトリアルコキシシラン 8～30重量%

$$\text{HSi}(\text{OR}^1)_a(\text{OR}^2)_b(\text{OR}^3)_c$$

(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はC1～4のアルキル基、 a , b , c はいずれも0以上3以下の整数でかつ $a+b+c=3$ を示す)

B. 下記示性式で示されるポリアルコキシシラン

$$\text{SiOd}(\text{OR}^4)_e$$

(式中、 R^4 はメチル基またはエチル基、 d , e は $0.4 \leq d \leq 1.2$, $3.2 \leq e \leq 1.6$ を示す)

C. 沸点が100℃以上170℃以下の有機溶媒

D. 有機カルボン酸

E. スルホン酸触媒

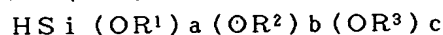
を必須成分とし、かつA成分のハイドロトリアルコキシシランに対するB成分のポリアルコキシシランがSi換算のモル比で1以下であるシリカ被膜形成用塗布液。

(2)

特開平10-226767

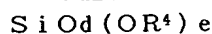
【特許請求の範囲】

【請求項1】 A. 下記一般式で示されるハイドロトリアルコキシシラン 8～30重量%



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はC1～4のアルキル基、 a , b , c はいずれも0以上3以下の整数でかつ $a+b+c=3$ を示す)

B. 下記示性式で示されるポリアルコキシシラン



(式中、 R^4 はメチル基またはエチル基、 d , e は $0.4 \leq d \leq 1.2$, $3.2 \leq e \leq 1.6$ を示す)

C. 沸点が100℃以上170℃以下の有機溶媒

D. 有機カルボン酸

E. スルホン酸触媒

を必須成分とし、かつA成分のハイドロトリアルコキシシランに対するB成分のポリアルコキシシランがSi換算のモル比で1以下であるシリカ被膜形成用塗布液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はシリカ被膜形成塗布液に関するものである。半導体基板、ガラス、セラミックス等の基材に良好な密着性でクラックなく下地を平坦化するシリカ被膜を形成する塗布液である。特に、半導体素子や液晶表示素子などにおける平坦化膜や保護膜に好適に用いられるシリカ被膜を供する。

【0002】

【従来技術】各種シリケートを原料にゾルゲル法を用いて各種基盤にシリカ被膜を形成することが各分野で行なわれている。なかでもスピンコーティング法で薄膜を形成する方法はその簡便さゆえ製造工程上有効な手段である。具体的には超LSIの製造プロセス分野における多層配線プロセスの配線段差の平坦化膜、液晶表示素子の保護膜などに、スピンコーティング法でシリカ被膜を得る方法が広く用いられている(特開昭55-34258号公報)。ところで、近年の超LSIの高集積化、多機能化に伴い、これらのシリカ被膜に高度な要求がなされている。例えば、半導体の多層配線デバイスの平坦化膜用途では配線の微細化に伴って、異なる配線幅の段差を一回の塗布で平坦化するために、充分な膜厚の被膜が得られるべく塗布液が求められる。しかし、単純に液中のシランの濃度の高い液を塗布するなどの方法では、硬化の際の収縮により膜にクラックが生じ、断線の原因につながるという欠点がある。

【0003】この欠点を改善すべく、収縮の小さいシリカ源として3官能のアルキルトリメトキシシランを用いた塗布液が提案されている(特開昭63-241076号公報)。しかしながら、これより得られる膜は後工程の酸素プラズマ処理の際に不安定であるという欠点を有する。具体的には、プラズマのエネルギーによってSi-C構造にダメージを受けやすく、その結果、クラック

が生じる、或いは発生する有機物由来のアウトガスにより、またはアルキル基が酸素プラズマに損傷されて吸湿の原因となってアルミ配線の腐食が起こりやすい等の問題があるため、被膜形成後にプラズマ照射される部分を選択的に除去するためのエッチバックと呼ばれる工程が不可欠で、生産性の低下を免れない。

【0004】低収縮で、かつ後処理工程のエッチバックが不要な塗布液として、アウトガスの原因の有機官能基をもたないハイドロトリアルコキシシランをシリカ源に用いた塗布液も提案されている(特願平7-255051)。しかし、この液はシランの縮重合反応が速いため、性能を発揮すべく可使時間が短いなどの問題がある。もし、可使時間を長くするためにはシランの濃度を低下するなどの方法があるが、このような塗布液からは充分な膜厚が得られず、下地の平坦化が不十分であるなどの問題がある。

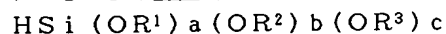
【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような従来技術が有する欠点を克服し、特に、性能発揮のための可使時間が長く、クラックなく厚膜の形成が可能でかつ、半導体、ガラス、各種セラミック基材等の各種基材に良好な密着性で下地を良好に平坦化する等の特徴を有し、特に半導体素子や液晶表示素子などにおける平坦化膜や保護膜に好適に用いられるシリカ被膜を塗布液を供することを目的とする。

【0006】

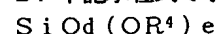
【課題を解決するための手段】本発明者らはこれらの従来の問題点に対し鋭意検討した結果、クラックなく厚膜の形成が可能でかつ、エッチバックの後処理が不要なシリカ被膜を形成するには、用いるシリカ源は、硬化時の収縮を少なくするためにアルコキシ基官能基が少ないことが好ましいこと、および、後工程で熱分解しやすいSi-C結合を含まない膜を得るためには、Si原子にアルキル基が直結しない構造のものを選ぶことが必要との知見を得た上で、下記の成分を必須成分とする組成物を用いることにより、シリカ被膜形成用塗布液として下記の成分を必須成分とする組成物を用いることにより、可使時間が長く、厚膜でもクラックなく、下地を良好に平坦化する等の特徴を有する被膜を形成する塗布液を見出した。すなわち本発明は、

A. 下記一般式で示されるハイドロトリアルコキシシラン 8～30重量%



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はC1～4のアルキル基、 a , b , c はいずれも0以上3以下の整数でかつ $a+b+c=3$ を示す)

B. 下記示性式で示されるポリアルコキシシラン



(式中、 R^4 はメチル基またはエチル基、 d , e は $0.4 \leq d \leq 1.2$, $3.2 \leq e \leq 1.6$ を示す)

(3)

特開平10-226767

C. 沸点が100℃以上170℃以下の有機溶媒

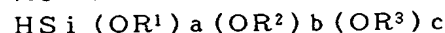
D. 有機カルボン酸

E. スルホン酸触媒

を必須成分とし、かつA成分に対するB成分がSi換算のモル比で1以下であるシリカ被膜形成用塗布液に存する。

【0007】

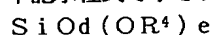
【発明の実施の形態】以下に本発明の詳細を説明する。本発明で用いられるA成分としては、下記一般式で示されるハイドロトリアルコキシシランである。



(式中、 R^1 , R^2 , R^3 はC1~4のアルキル基、 a , b , c はいずれも0以上3以下の整数でかつ $a+b+c=3$ を示す)

具体的には、通常、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシラン、ジエトキシモノメトキシシラン、モノメトキシジプロポキシシランなどのハイドロトリアルコキシシランが挙げられる。これらのうち、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、トリプロポキシシラン、トリブトキシシランが好ましい。A成分の塗布液全体における必須濃度は8重量%以上30重量%以下である。8重量%よりも少ないと膜厚が小さい膜しか得られず、下地段差の平坦化性能が低いものとなる。逆に、30重量%よりも多い場合、膜厚の面内均一性が良好な膜が得られない。

【0008】一方、A成分と類似の化合物として、化学構造上でHの代わりにアルキル基が珪素元素に直結したアルキルトリアルコキシシランが知られているが、これをA成分に代えて用いた場合、コーティングで得られた膜を加熱硬化する際に300℃以上で明らかな熱減量が見られる。これは珪素元素に結合したアルキル基由来の有機物の熱分解によるものであるが、デバイスプロセスの後工程ではこれが配線の金属を腐食する原因になるので、本発明の塗布液ではこのようなアルキルシランを含有しないものとするのが望ましい。本発明のB成分は、下記示性式で示されるポリアルコキシシランである。



(式中、 R^4 はメチル基またはエチル基、 d , e は $0.4 \leq d \leq 1.2$, $3.2 \geq e \geq 1.6$ を示す)

【0009】この化合物を得るための方法は特に限定されるものでなく、いずれの方法で得られたものも該当するが、例えば、テトラアルコキシシランから酸触媒下での部分加水分解反応およびそれに続いての縮合反応によって得る方法が挙げられる。示性式中の d は縮合によって生成するシロキサン結合のSi原子1個当たりの平均数、 e はアルコキシ基の残基のSi原子1個当たりの平均数を示すものである。この方法を用いれば、 d および e は加水分解反応におけるテトラアルコキシシランに対する水の量比によって変えることが出来るので、目的に応じて所望の d , e の値を選ぶことが可能である。B成

分はA成分と組み合わせて用いることによって塗布液の性能の発現時間、すなわち可使時間の延長や保存安定性に効果を発揮するものである。すなわち、B成分はA成分の高い反応性、特に、液の保存時での縮重合反応を抑制するものである。この場合、B成分そのものの反応性を抑制することも必要で、そのために、他の成分と混合する前に予め部分的に縮合させることにより、分子量増大と官能基を減少させておくことが効果的で必要となる。

【0010】本発明におけるB成分の示性式中の値について、 d は $0.4 \leq d \leq 1.2$, e は $1.6 \leq e \leq 3.2$ の各範囲であり、さらに好ましい範囲は、 d は $0.6 \leq d \leq 1.2$, e は $1.6 \leq e \leq 2.8$ の各範囲である。もし、 d の値が0.4よりも小さく、 e の値が3.2よりも大きいものをB成分に用いた場合、塗布液としての性能が液の保存時間とともに変化しやすいものとなり、保存安定性に欠けるものとなる。逆に、 d の値が1.2よりも大きく、 e の値が1.6よりも小さい場合、塗布して得られる膜中に異物発生による欠陥が生じやすくなり、均一性に欠けるものとなる。本発明中でアルコキシシランとして併用するA成分の効果を低下させないために、B成分の使用量はA成分の使用量に対してSi原子を基準としたmol換算で等mol以下で用いる。また、一般的に液全体における好適な濃度としては3重量%以上30重量%以下である。B成分の濃度がこの範囲よりも低いときは、塗布液の保存安定性が不良で、濃度がこの範囲よりも高い場合は、凹凸状の下地に製膜した際に、膜にクラックが生じやすく段差の平坦化が不完全なものとなりやすい。

【0011】本発明のC成分は沸点が100℃以上170℃以下、さらに好ましくは100℃以上160℃以下の有機溶媒であれば特に限定されるものではなく、前記A, B, D, E成分を均一に溶解させるものであればよい。具体的には、1-ペンタノール、2-ペンタノール、1-ヘキサノール等の脂肪族アルコール、酢酸ブチル、プロピオン酸n-プロピル、n-酪酸エチル、乳酸エチル、吉草酸メチル、iso-吉草酸エチル等のエステル類、2-ヘキサノン、3-ヘキサノン、2-ヘプタノン等のケトン類、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール等のエーテルアルコール類、プロピレングリコール-1-メチルエーテル-2-アセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル等のエーテルエステル類、さらにはトルエン、キシレン等を用いることができ、これらの溶媒は2種類以上を混合して用いてもよい。

【0012】これらの溶媒の沸点が100℃よりも低い場合、スピンコートした際に、基材の回転中における溶媒の揮発が速すぎるため、基材上での液の展開性が悪くなり、均一な膜厚のコートが不可能になる。その結果、ストライエーションや膜厚の面内での不均一性が生じる。逆に、沸点が170℃よりも高い溶媒を用いた場

(4)

特開平10-226767

合、スピンコートした際に基材の回転中での溶媒の揮発が遅い。そのために、溶媒の揮発にともなう進行するアルコキシシランのゾルゲル反応の反応率が極めて低いものとなり、膜厚の小さい膜しか得られない。このような効果の点からは、上記溶媒の中でも2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノールが特に好ましい。また、A、B、DおよびE成分の溶解性に応じて、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の低沸点の溶媒をC成分に混合して用いてもよい。ただし、これらの低沸点溶媒を併用する場合には、C成分100重量部に対して20重量部以下とすることが望ましい。20重量部を越える場合には溶媒の揮発が速くなり、均一な膜厚の膜を得るのが困難となる。

【0013】C成分の量は所望のシリカ分の濃度に応じて決めることが出来るが、一般には塗布液全成分中30重量%以上、好ましくは35重量%以上、75重量%以下とするのが好ましい。C成分の量が30重量%以下の場合、スピンコートした際に液の基盤への展開性が悪く、回転の中心部と周辺部の被膜の厚みの差が大きい。本発明のD成分の有機カルボン酸はE成分との併用でA成分とB成分のアルコキシシラン類のアルコキシ基の加酸分解反応を進行させるために必要である。具体的には、ギ酸、シュウ酸、フマル酸、マレイン酸、氷酢酸、無水酢酸、プロピオン酸、n-酪酸などが挙げられる。中でも、シュウ酸、氷酢酸、プロピオン酸が液の保存安定性の点で好ましく、必要量としてはA成分とB成分のアルコキシ基の和の0.2当量以上1.5当量以下で決められるが、一般的には塗布液全体の5重量%以上30重量%以下の範囲で用いられる。

【0014】E成分は、A成分およびB成分のアルコキシ基とD成分の酸分解反応の進行に必要な触媒で、D成分と組み合わせて用いる。具体的には、硫酸などの無機酸のほか、ベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタレン-1-スルホン酸、ナフタレン-2-スルホン酸等の有機スルホン酸等の有機スルホン酸が用いられる。添加量はA成分とB成分を加えた全アルコキシシラン100重量部に対して0.1重量部以上5重量部以下、塗布液全成分中0.01重量%以上2.5重量%の必要である。E成分の量がこれ以下または加えない組成の液を塗布しても被膜は形成されない。また、同様なシリカ被膜の塗布液として、一般にはアルコキシシランをシリカ源とし水により加水分解された塗布液が知られているが、D成分の代わりに水を用いるとA成分の反応を制御することができず、水の添加直後に室温で瞬時にゲル化してしまうため、実用に耐えない。したがって、用いる各成分の水の含有量が無いかまたは極力少ないことが好ましく、許容される水の含有量は全体の0.5重量%好ましくは0.1重量%以下である。水の含有量がこの範囲よりも多いとき、保存安定性が低下し、可使用時間が短

縮し、塗布の際の膜厚ムラが生じやすいなどの問題が生じる。

【0015】本発明は上記5成分を主成分とするが、その配合方法は室温で、C成分を含む溶媒にD成分の低級カルボン酸とE成分の反応促進剤の酸を溶解した中へ、溶媒で希釈したA成分のトリアルコキシシランとB成分のポリアルコキシシランを添加するのが一般的である。この混合液を室温で1日攪拌することで、所望の塗布液が得られる。こうして得られた本発明の組成物をスピンコート法にてセラミック、各種金属等の基材に塗布し、次いで、溶媒を揮発後に400℃以上で加熱硬化することで、シリカ被膜を得ることができる。以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

【0016】合成例1 (ポリメトキシシロキサンAの製造)

メタノール37gにテトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)117gを溶解し、0.05%塩酸11.1gを加えたものを、65℃で2時間加熱して加水分解縮合反応を進行させた後、さらに100℃に昇温し、2時間加熱してメタノールを除去することでポリメトキシシランAを得た。AのSi原子についてシロキサン結合数の分布を ^{29}Si -NMRによって測定し、これよりSi原子1個当たりのシロキサン結合数の平均を求めたところ0.8であった。すなわち、Aの示性式は $\text{SiO}_{0.8}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{2.4}$ となる。この示性式をもとにAの平均分子量をSi原子1molあたりの換算で115.7と規定し、以下の実施例と比較例の原料の仕込み量の計算に適用した。

【0017】合成例2 (ポリメトキシシロキサンBの製造)

メタノール37gにテトラメトキシシラン($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)を117gを溶解し、0.05%塩酸24.9gを加えたものを、合成例1と同条件で反応させ、ポリメトキシシランBを得た。 ^{29}Si -NMRによりSi原子のシロキサン結合数の分布の測定をもとにし、Si原子1個当たりのシロキサン結合数の平均を求めたところ1.8であった。すなわち、Bの示性式は $\text{SiO}_{1.8}(\text{OC}_2\text{H}_5)_{0.4}$ となる。この示性式をもとにAの平均分子量をSi原子1molあたりの換算で69.7と規定し、以下の実施例と比較例の原料の仕込み量の計算に適用した。

【0018】実施例1

2-エトキシエタノール34.9gに氷酢酸14.2gと濃硫酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール34.9gにハイドロトリメトキシシランの9.2g(75mmol)と合成例1で得られたポリメトキシシロキサンAの6.9g(60mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。この液をさらに室温下で2日間静置した後、シリコンウェハ基盤に滴下し、3000回転/分の回転

(5)

特開平10-226767

速度でスピンコートした。さらにこれからすぐに150℃のホットプレート上で2分間溶媒を揮発させた後、オープン中400℃で30分加熱硬化した。また、同様の塗布および硬化条件で図1に示すようなシリカ質の段を付けたシリコン基材にこの液を塗布した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について測定した。また、得られた塗布液を4〜7℃に管理された低温庫に90日間経時保存し、保存後の液を上記と同様の条件で塗布し、膜厚と段差の被覆特性を測定した。これらの結果を表に示す。

【0019】実施例2

1-メトキシ-2-プロパノール32.9gに氷酢酸18.1gとベンゼンスルホン酸0.1gを加えて攪拌した中に、1-メトキシ-2-プロパノール32.9gにハイドロトリメトキシシランの12.2g(100mmol)とポリメトキシシランAの3.9g(34mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表に示す。

【0020】比較例1

2-エトキシエタノール29.6gに氷酢酸24.4gと濃硫酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール29.6gにハイドロトリメトキシシランの16.5g(135mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。ただし、液を調製後5日で液がゲル化に至ったため、その後の膜特性の測定は不可能であった。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表に示す。

【0021】比較例2

2-エトキシエタノール23.6gに氷酢酸32.4gと濃硫酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール23.6gにテトラメトキシシラン20.5g(135mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1

と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表に示す。

【0022】比較例3

1-メトキシ-2-プロパノール36.3gに氷酢酸18.1gとベンゼンスルホン酸0.1gを加えて攪拌した中に、1-メトキシ-2-プロパノール36.3gにハイドロトリメトキシシランの5.5g(45mmol)とポリメトキシシランAの3.9g(34mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表に示す。

【0023】比較例4

2-エトキシエタノール31.0gに氷酢酸20.5gとパラトルエンスルホン酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール31.0gにハイドロトリメトキシシランの12.2g(100mmol)とテトラメトキシシランモノマー5.3g(35mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜した。得られた膜の特性、段差の被覆特性および平坦化性能について表に示す。

【0024】比較例5

2-エトキシエタノール36.2gに氷酢酸14.2gと濃硫酸0.1gを加えて攪拌した中に、2-エトキシエタノール36.2gにハイドロトリメトキシシランの9.2g(75mmol)と合成例2で得られたポリメトキシシロキサンBの4.2g(60mmol)を希釈混合した液を滴下し、室温下で1日攪拌することで塗布液を得た。以下、実施例1と同条件で同種の基材に同様の方法で塗布・硬化し、シリカ被膜を製膜したところ、異物が多量に発生したため、膜の特性の測定ができなかった。

【0025】

【表1】

(6)

特開平10-226767

表

| | | 実施 例 1 | 実施 例 2 | 比較 例 1 | 比較 例 2 | 比較 例 3 | 比較 例 4 | 比較 例 5 |
|-----------------------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------------|
| 液調製後 2日後に 塗布実施 | 膜厚 (Å) ¹ | 2300 | 2180 | 2010 | 2380 | 1250 | 2180 | 異物 発生 製膜 不良 |
| | バラつき± ² | 1.3% | 1.0% | 1.8% | 1.4% | 2.5% | 1.3% | |
| | クラック ³ | 0 | 0 | 0 | 10 | 0 | 0 | |
| | 段差平坦化率 ⁴ | 72% | 59% | 68% | 68% | 17% | 64% | |
| 液調製後 90日後に 塗布実施 | 膜厚 (Å) ¹ | 2390 | 2220 | 製膜 不能 | 2380 | 1180 | 3010 | |
| | バラつき± ² | 1.1% | 1.7% | | 1.4% | 1.6% | 1.9% | |
| | クラック ³ | 0 | 0 | | 10 | 0 | 4 | |
| | 段差平坦化率 ⁴ | 72% | 59% | | 68% | 15% | 87% | |

【0026】(1) 膜厚測定計ラムダエース (株) 大日本スクリーン製造製) により、基盤上の塗膜から9箇所を任意に選んで膜厚を測定値の平均
(2) 9点の膜厚測定データの最大値 (または最小値) と平均値との差の絶対値を平均値で除した値 (%)
(3) 図に示すシリコンウェハ上のSiO₂段差基材上への製膜後、断面方向からSEMにて倍率10000倍で観察。
0.5μm幅の凹凸10箇所の断面観察で認知できるクラック

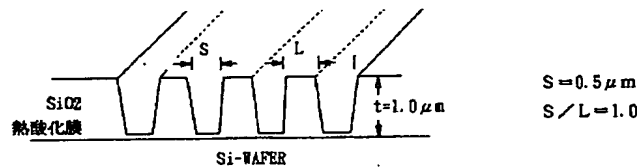
クの数

(4) 断面観察で、凹部の充填厚みを凸部の厚さで除した割合 (%)

【0027】

【発明の効果】表からも明らかなように、本発明によりクラックのない厚膜で下地を良好に平坦化するシリカ被膜を形成し、かつ保存安定性の良好な塗布液を供する。

【図1】



評価用段差基材

【手続補正書】

【提出日】平成9年4月16日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図面の簡単な説明

【補正方法】追加

【補正内容】

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いたシリカ質の段を付けたシリコン基材